

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-316276

(43) 公開日 平成9年(1997)12月9日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 47/00	L K K		C 0 8 L 47/00	L K K
C 0 8 K 3/08	K D Z		C 0 8 K 3/08	K D Z
C 0 8 L 83/05	L R Q		C 0 8 L 83/05	L R Q

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願平8-162356

(22) 出願日 平成8年(1996)6月3日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 福田 健一

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72) 発明者 樽見 康郎

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10

信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 硬化性組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(B) 1分子中に3個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物、(C) 触媒量の白金族化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

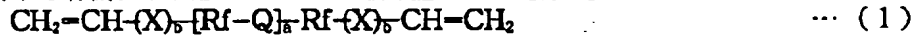
【効果】 本発明の硬化性組成物は、硬化後のゴム物性が高強度、高伸長の特性を有し、ゴム材料として耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低透湿性を有し、しかもゴム強度、伸び率が大幅に向上したことにより、O-リング等の高強度材料として有用である。

【特許請求の範囲】

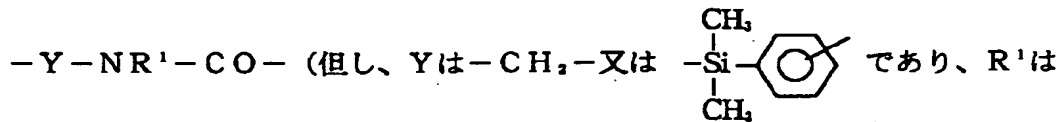
【請求項1】 (A) 1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(B) 1分子中に3個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物、(C) 触媒量*

*の白金族化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項2】 上記(A)成分の直鎖状パーフルオロ化合物が、下記一般式(1)



【式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は



水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基であり、Qは下記一般式(2)、下記一般式(3)又は下記一般式(4)で示される基である。



(但し、Xは上記と同様な基を示し、 R^2 は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)



(但し、 R^3 は独立にそれぞれ置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)



(但し、 R^1 、 R^2 は上記と同様な基を示す。)

Rfは二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは0以上の整数、bは独立に0又は1である。]

である請求項1記載の硬化性組成物。

【請求項3】 上記(B)成分のヒドロシリル基含有有機ケイ素化合物が1分子中に3個のヒドロシリル基を有し、かつ1個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基又は一価のパーフルオロアルキル基を有する有機ケイ素化合物である請求項1又は2記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴム物性、特に高強度、高伸長の特性を有する含フッ素エラストマーを与

える硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 従来より、含フッ素ポリマーと架橋剤とを主成分とする硬化性含フッ素エラストマー組成物は、各種分野で使用されている。

【0003】 しかしながら、従来のこの種の硬化性含フッ素エラストマー組成物より得られるエラストマーは、その引張強度、引裂強度の点でなお十分でなく、また伸び率も不十分で、フッ素含有の特徴を有しているにも拘

らず、用途に制限があり、このため高強度、高伸長の特性を有するゴム物性を与える含フッ素エラストマー組成物が望まれていた。

【0004】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、高強度、高伸長の特性を有する含フッ素エラストマーを与える硬化性組成物を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、特に後述する一般式(1)で示されるパーフルオロ化合物に対し、1分子中に3個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物を架橋剤として配合すると共に、触媒として白金族化合物を添加することにより、耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低温特性、低透湿性に優れ、しかも、ゴム強度、伸び率に優れた含フッ素エラス

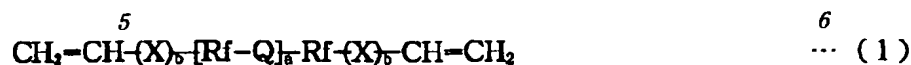
トマーを与える硬化性組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至ったものである。

【0006】即ち、本発明は、(A)1分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物、(B)1分子中に3個のヒドロシリル基を有する有機ケイ素化合物、(C)触媒量の白金族化合物を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供する。

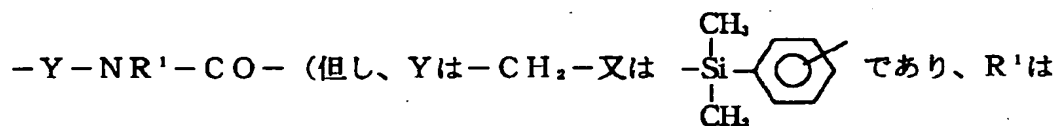
【0007】以下、本発明につき更に詳述すると、本発明の第一成分〔(A)成分〕は分子中に少なくとも2個のアルケニル基を有し、かつ主鎖にパーフルオロ構造を有する直鎖状パーフルオロ化合物である。このパーフルオロ化合物としては、例えば下記一般式(1)で示されるものが挙げられる。

【0008】

【化2】



[式中、Xは独立に $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ 又は



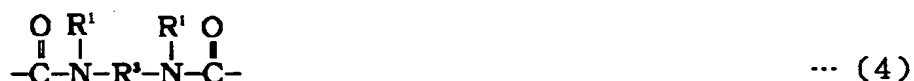
水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基であり、Qは下記一般式(2)、
下記一般式(3)又は下記一般式(4)で示される基である。



(但し、Xは上記と同様な基を示し、 R^2 は結合途中に酸素原子、窒素原子及びケイ素原子の1種又は2種以上を介在させてもよい置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)



(但し、 R^3 は独立にそれぞれ置換又は非置換の二価炭化水素基を示す。)



(但し、 R^1 、 R^2 は上記と同様な基を示す。)

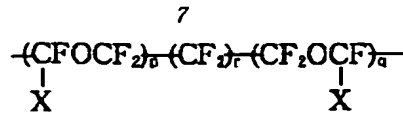
Rfは二価のパーフルオロアルキレン基又は二価のパーフルオロポリエーテル基であり、aは0以上の整数、bは独立に0又は1である。]

【0009】更に詳しく説明すると、式(1)において、Rfは二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフルオロポリエーテル基であり、特に二価パーフルオロアルキレン基としては
 $-\text{C}_m\text{F}_{2m}-$

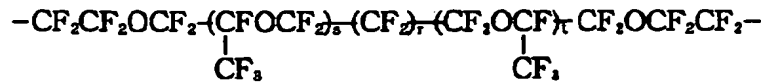
(但し、 $m=1\sim 10$ 、好ましくは2~6である。)で示されるものが好ましく、二価パーフルオロポリエーテル基としては下記式で示されるものが好ましい。

【0010】

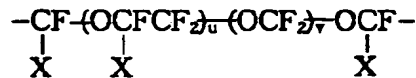
40 【化3】



(XはF又はCF₃基、p,q,rはそれぞれp ≥ 1、q ≥ 1、2 ≤ p + q ≤ 200、特に2 ≤ p + q ≤ 110、0 ≤ r ≤ 6の整数)



(r,s,tはそれぞれ0 ≤ r ≤ 6、s ≥ 0、t ≥ 0、0 ≤ s + t ≤ 200、特に2 ≤ s + t ≤ 110の整数)



(XはF又はCF₃基、u,vはそれぞれ1 ≤ u ≤ 100、1 ≤ v ≤ 50の整数)



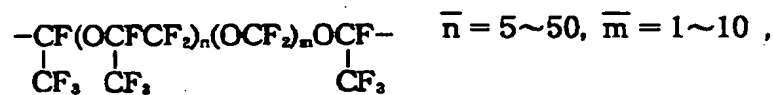
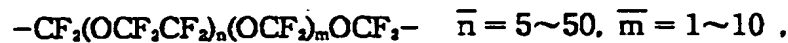
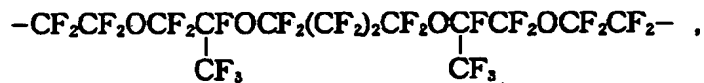
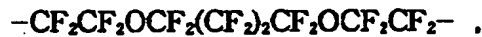
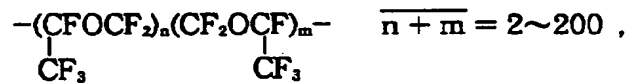
(wは1 ≤ w ≤ 100の整数)

R fとして具体的には、下記のものが例示される。

* 【化4】

【0011】

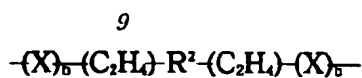
*



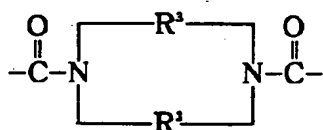
【0012】また、上記式(1)において、Qは下記一般式(2)、下記一般式(3)又は下記一般式(4)で示される基である。

【0013】

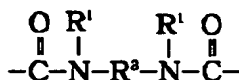
【化5】



10
... (2)



... (3)



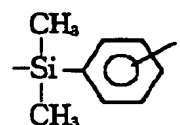
... (4)

ここで、Xは下記に示すいずれかの基であり、bは独立
に0又は1である。

* 【0014】

* 【化6】

$\text{---CH}_2\text{---}$, $\text{---CH}_2\text{O---}$, $\text{---CH}_2\text{OCH}_2\text{---}$ 又は $\text{---Y---NR}^1\text{---CO---}$ (但

し、Yは $\text{---CH}_2\text{---}$ 又は  (o, m又はp位) であり、R¹は水素原

子又は置換又は非置換の一価炭化水素基、好ましくはメチル基、フェニル基又は
アルキル基である。)

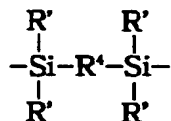
【0015】 R¹は水素原子又は置換又は非置換の一価
炭化水素基であるが、置換又は非置換の一価炭化水素基
としては炭素数1~12のものが好ましく、これらの基
として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、
イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、tert-
ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、
ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアル
キル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロ
ヘプチル基等のシクロアルキル基、フェニル基、トリル
基、キシリル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル
基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基等のアラル※

※キル基、あるいはこれらの基の水素原子の一部又は全部
がフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子等で置換したク
ロロメチル基、ブロモエチル基、クロロプロピル基、ト
リフルオロプロピル基、3, 3, 4, 4, 5, 5, 6,
6, 6-ノナフルオロヘキシル基等を挙げることができる。

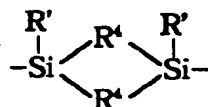
【0016】 R²は下記一般式(5)又は下記一般式
(6)で示される二価の基である。

【0017】

【化7】



... (5)



... (6)

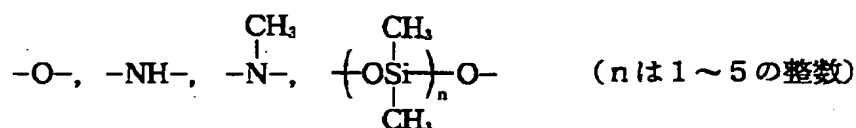
(式中、R'は置換又は非置換の一価炭化水素基、R⁴
はそれぞれ独立に酸素原子、窒素原子、ケイ素原子の1
種又は2種以上を主鎖構造中に含んでもよい二価炭化水
素基である。)

【0018】 R'としては、炭素数1~20、特に1~
10の一価炭化水素基が好ましく、具体的には、メチル
基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル
基、イソブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、

ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シ
クロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基
等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニ
ル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等
のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基、
ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチ
ル基、フェニルプロピル基等のアラルキル基、あるいは
これらの基の水素原子の一部又は全部をハロゲン原子等

で置換したクロロメチル基、クロロプロピル基、プロモエチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、6, 6, 5, 5, 4, 4, 3, 3-ノナフルオロヘキシル基等のフッ素置換アルキル基などが挙げられる。

【0019】一方、R⁴の例として置換又は非置換の二価炭化水素基が挙げられるが、炭素数1~20、特に1~10の二価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子の一部をハロゲン原子等で置換した基、あるいはこれらの置換又は非置換のアルキレン基、アリーレン基*



【0023】更に、上記式(3)及び(4)中のR³としては、炭素数1~10、特に2~6の置換又は非置換の二価炭化水素基が好適であり、具体的には、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ブチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基、トリレン基、キシリレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基等のアリーレン基、あるいはこれらの基の水素原子

*の組み合わせなどが例示される。

【0020】また、R⁴の他の例として酸素原子、窒素原子、ケイ素原子の1種又は2種以上を主鎖構造中に含む二価の基が挙げられる。

【0021】この場合、酸素原子は-O-、窒素原子は-NR''- (R''は水素原子又は炭素数1~8、特に1~6のアルキル基又はアリール基である) として介在することができ、またケイ素原子は、オルガノシロキサンを含有する基あるいはオルガノシリレン基として介在することができる。このような基としては下記の基を例示することができる。

【0022】

【化8】

の一部をハロゲン原子等で置換した基などが例示される。

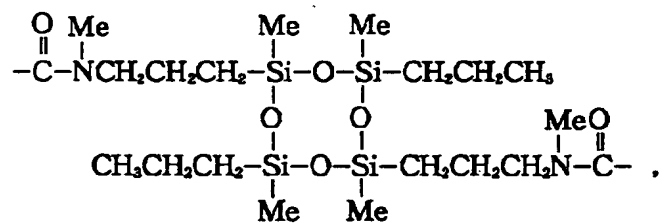
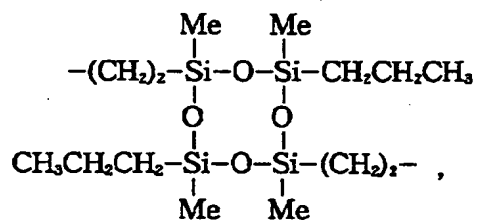
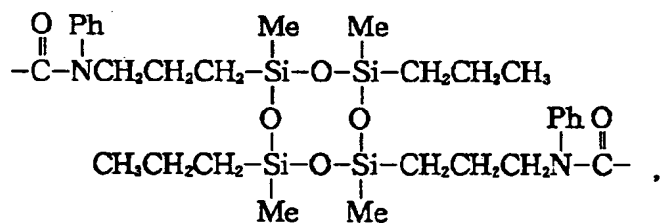
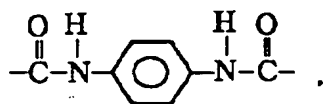
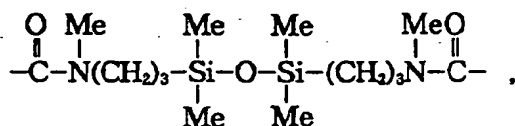
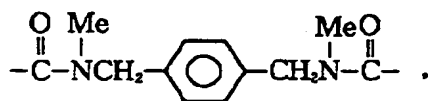
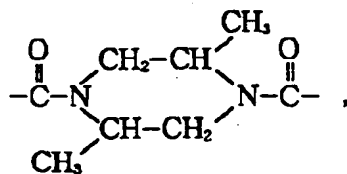
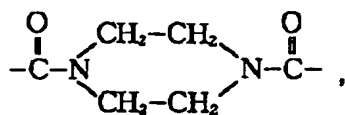
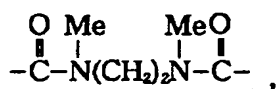
【0024】上記式(2)、(3)又は(4)により示される式(1)中のQとして具体的には下記の基が例示される。なお、以下の化学式において、Meはメチル基、Phはフェニル基を示す(以下、同様)。

【0025】

【化9】

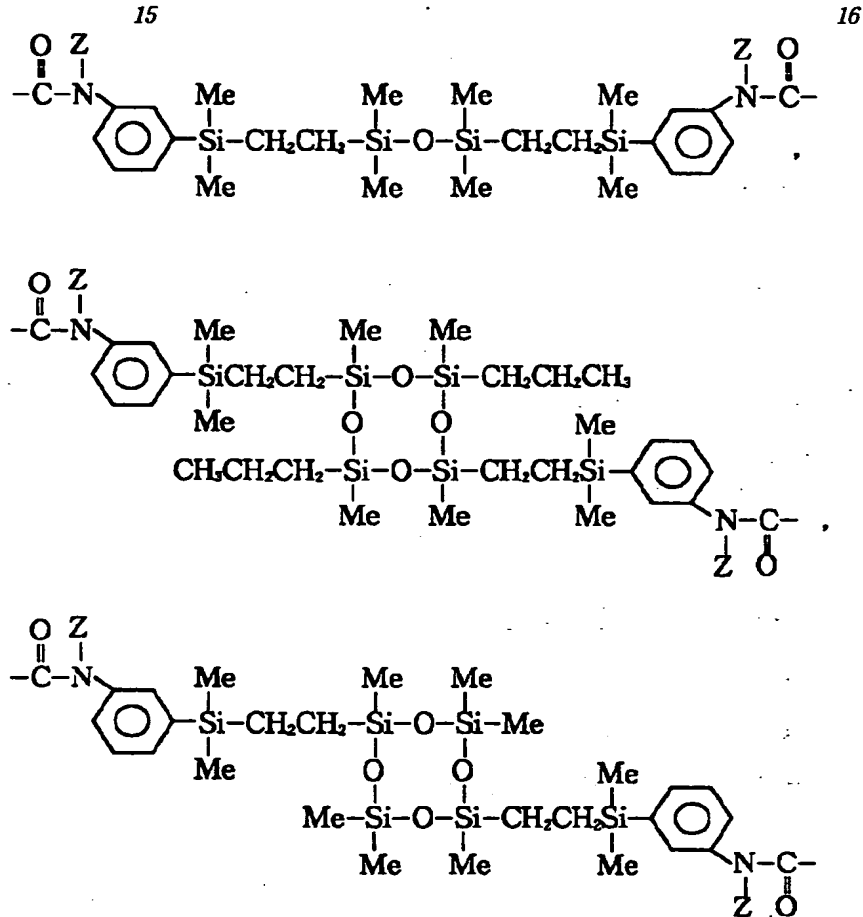
13

14



【0026】

【化10】



(Zは水素原子、メチル基又はフェニル基)

【0027】なお、上記式(1)においてaは0以上の整数であり、従って、式(1)の含フッ素化合物は1分子中に二価パーフルオロアルキレン基又は二価パーフル

【0028】また、上記式(1)が有するアルケニル基としては、例えば末端に $-CH=CH_2$ 構造を有するビニル基、アリル基等が好ましい。このアルケニル基は、主鎖の両端部に直接結合していてもよいし、上記式中Xである二価の連結基を介して結合していてもよい。

【0029】本発明においては、上記(A)成分の含フッ素化合物として粘度(25℃、以下同様)が数十cSの低粘度ポリマーから固形の生ゴム状のポリマーまで使用することができるが、取り扱い易さの点からは、例えば熱加硫ゴム用としては生ゴム状のポリマーが、また液状ゴム用には粘度が100~100000cS程度のポリマーが好適に使用される。なお、低粘度すぎると得られる硬化物がエラストマーとしての伸びが小さくなり、バランスのとれた物性が得られない場合が生じる。

【0030】次に、本発明の第二必須成分〔(B)成分〕は有機ケイ素化合物であり、上記含フッ素化合物の架橋剤として働くものである。この(B)成分の有機ケイ素化合物は、1分子中に3個のヒドロシル基(Si

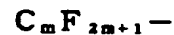
H基)を有しているものであればよい。

【0031】この場合、この有機ケイ素化合物としては、1分子中に1個以上の一価のパーフルオロオキシアルキル基又は一価のパーフルオロアルキル基を有し、かつ3個のヒドロシル基を有するものがより好ましい。この一価のパーフルオロオキシアルキル基、一価のパーフルオロアルキル基としては、特に下記一般式で示されるものを挙げることができる。

【0032】

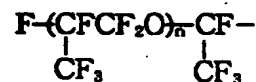
【化11】

一価のパーフルオロアルキル基：



(mは1~20、好ましくは2~10の整数)

一価のパーフルオロオキシアルキル基：



(nは1~5の整数)

【0033】この有機ケイ素化合物としては、環状でも鎖状でもよく、更に三次元網状でもよく、特にケイ素原

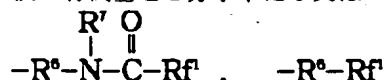
30

40

50

17

子に結合した一価の置換基として下記一般式で示される
 パーフルオロアルキル基あるいはパーフルオロアルキル
 エーテル基を含有する一価の有機基を 1 分子中に 0 又は *



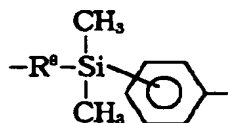
18

* 1 個以上有するものを挙げることができる。

【0034】

【化12】

ここで、 R° はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、
 テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のア
 リーレン基又は



(R° は炭素数 2～6 の二価炭化水素基)

などの好ましくは炭素数 1～10、特に 2～6 の二価炭化水素基、 R' は水素原
 子あるいは炭素数 1～8、特に 1～6 の一価炭化水素基、 R^{f} は前記一般式で
 挙げた一価のパーフルオロアルキル基又は一価のパーフルオロオキシアルキル基
 である。

【0035】また、この (B) 成分の有機ケイ素化合物
 における一価の含フッ素置換基、即ちパーフルオロアル
 キル基あるいはパーフルオロオキシアルキル基を含有す
 る一価の有機基以外のケイ素原子に結合した一価の置換
 基としては、好ましくは脂肪族不飽和結合を含まない炭
 素数 1～10、特に 1～8 の一価炭化水素基が挙げられ
 る。

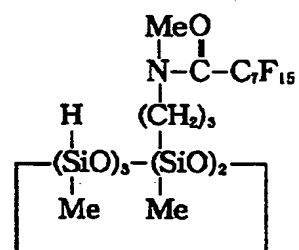
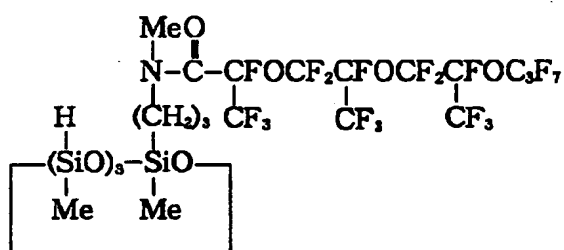
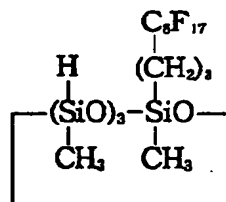
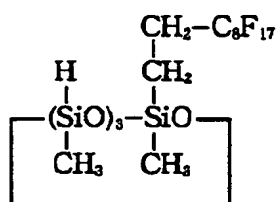
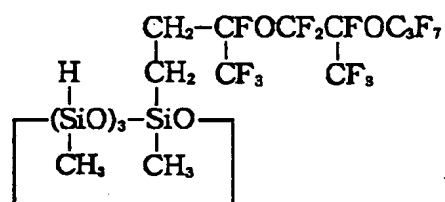
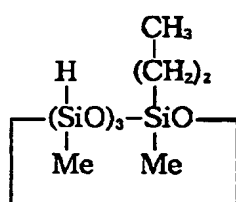
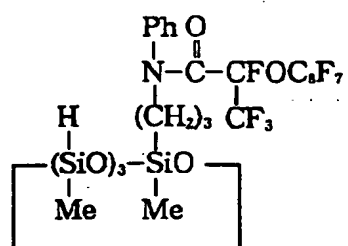
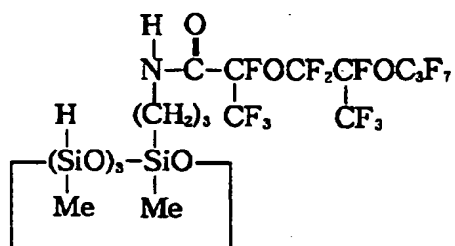
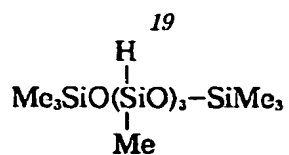
【0036】更に、この有機ケイ素化合物におけるヒド
 ロシリル基、つまり SiH 基は、1 分子中に必ず 3 個必

要である。しかしながら、その目的に応じては他の数の
 SiH 基を持った化合物を併用することも制限されるも
 のではない。

【0037】このような有機ケイ素化合物としては、例
 えば下記の化合物が挙げられる。なお、これらの化合物
 は単独で使用しても 2 種以上を併用してもよい。

【0038】

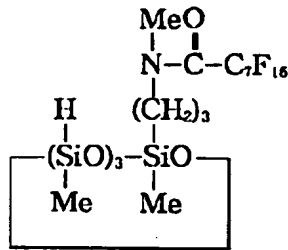
【化13】



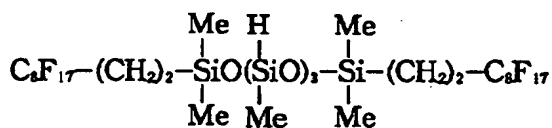
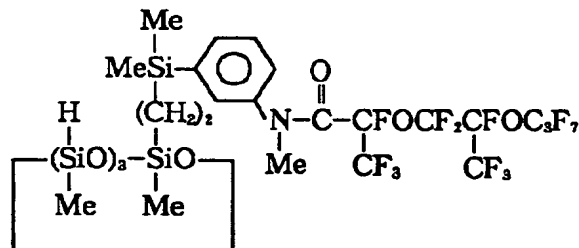
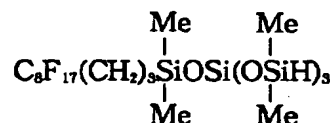
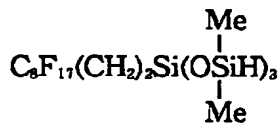
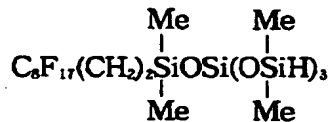
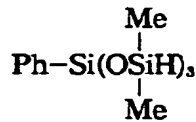
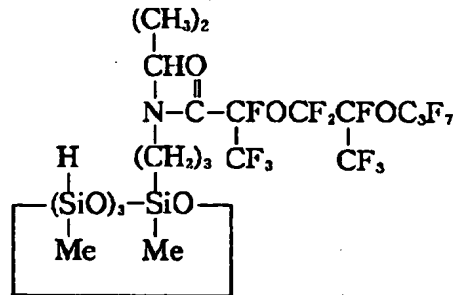
【0039】

40 【化14】

21



22



【0040】上記（B）成分の配合量は組成物全系に含まれるビニル基、アリル基、シクロアルケニル基等の脂肪族不飽和基1モルに対し（B）成分中のヒドロシリル基、即ちSiH基を、好ましくは0.5～5モル、より好ましくは1～2モル供給する量である。0.5モル未満では架橋度合いが不十分になり、5モル以上では鎖長延長が優先し硬化が不十分となったり、発泡したり、耐熱性、圧縮永久歪特性等を悪化させる場合がある。なお、この（B）成分の（A）成分に対する配合量は、通常、（A）成分100部に対して0.1～50部の範囲とすることができる。

【0041】更に、本発明の第三必須成分〔（C）成分〕である白金族化合物は、上記含フッ素化合物と上記有機ケイ素化合物との付加反応（ヒドロシリル化）用触媒であり、硬化促進剤として作用する。この白金族化合物は一般に貴金属の化合物であり、高価格であることが

ら、比較的入手しやすい白金化合物がよく用いられる。

【0042】白金化合物としては、例えば塩化白金酸又は塩化白金酸とエチレン等のオレフィンとの錯体、アルコールやビニルシロキサンとの錯体、白金／シリカ又はアルミナ又はカーボン等を例示することができるが、これらに限定されるものではない。白金化合物以外の白金族化合物としては、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム系化合物も知られており、例えばRhCl(PPh₃)₃、RhCl(CO)(PPh₃)₂、[RhCl(C₂H₄)₂]₂、Ru₃(CO)₁₂、IrCl(CO)(PPh₃)₂、Pd(PPh₃)₄等を例示することができる。

【0043】これらの触媒の使用量は、特に制限するものではなく、触媒量で所望とする硬化速度を得ることができるが、経済的見地又は良好な硬化物を得るためには、硬化性組成物全量に対して0.1～1000ppm

(白金族換算)、より好ましくは0.1~500ppm(同上)程度の範囲とするのがよい。

【0044】なお、本発明の硬化性組成物には、その実用性を高めるために種々の添加剤を必要に応じて添加することができる。具体的には、硬化性組成物の硬化速度を制御する目的で加える $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{R})\text{SiO}$ 単位(式中、Rは水素原子又は置換又は非置換の一価炭化水素基である。)を含むポリシロキサン(特公昭48-10947号公報参照)及びアセチレン化合物(米国特許第3445420号及び特公昭54-3774号公報参照)、さらに重金属のイオン性化合物(米国特許第3532649号参照)等を例示することができる。

【0045】更に、本発明の硬化性組成物には、硬化時における熱収縮の減少、硬化して得られる弾性体の熱膨張率の低下、熱安定性、耐候性、耐薬品性、難燃性あるいは機械的強度を向上させたり、ガス透過率を下げる目的で充填剤を添加しても良く、例えばヒュームドシリカ、石英粉末、ガラス繊維、カーボン、酸化鉄、酸化チタン及び酸化セリウム等の金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸塩を挙げることができ、更に必要に応じて適当な顔料、染料あるいは酸化防止剤を添加することも可能である。

【0046】本発明の硬化性組成物の製造方法は特に制限されず、上記成分を練り合わせるにより製造することができる。また第一成分と第二成分、第一成分と第三成分というように2組成物とし、使用時に混合する方法でもよい。製造された硬化性組成物は、第一必須成分の含フッ素化合物の官能基、第三必須成分の触媒の種類により室温硬化も可能であるが、100~200℃にて数分から数時間程度の時間で硬化させることが好まし

い。

【0047】なお、本発明の硬化性組成物を使用するにあたり、その用途、目的に応じて該組成物を適当なフッ素系溶剤、例えばメタキシレンヘキサフロライド、フロリナート等に所望の濃度に溶解して使用してもよい。

【0048】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、硬化後のゴム物性が高強度、高伸長の特性を有し、ゴム材料として耐溶剤性、耐薬品性、耐熱性、低透湿性を有し、しかもゴム強度、伸び率が大幅に向上したことにより、O-リング等の高強度材料として有用である。

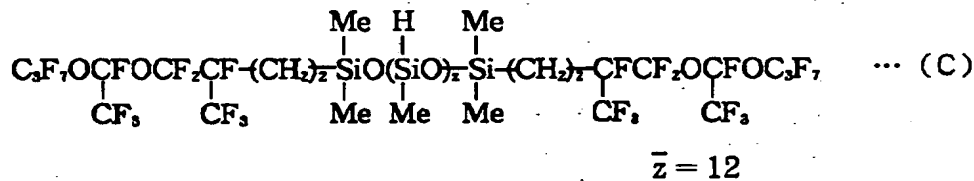
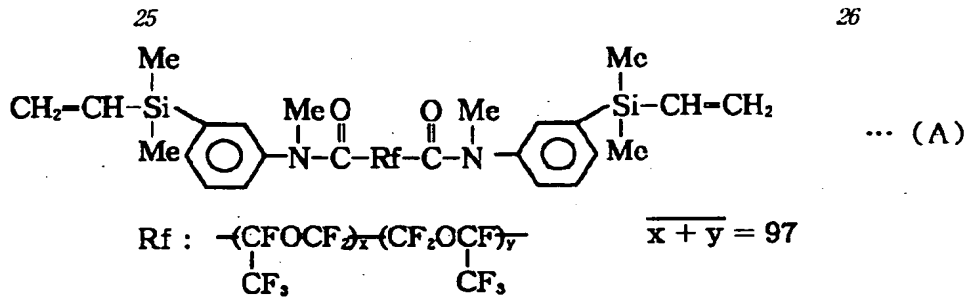
【0049】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、以下の例中の部は全て重量部を示す。

【0050】【比較例1】下記式(A)で示されるポリマー(粘度4400cs、平均分子量16500、ビニル基量0.013mol/100g)100部に下記式(i)で処理された比表面積300m²/gの煙霧質シリカ20部を加え、混合、熱処理した後、三本ロールミル上にて混合し、更に、エチニルシクロヘキサノールの50%トルエン溶液を0.3部、塩化白金酸を下記式(B)の化合物で変性した触媒のトルエン溶液(白金濃度0.5重量%)0.2部、下記式(C)で示される多官能の含フッ素水素シロキサン2.4部を加え、混合した。

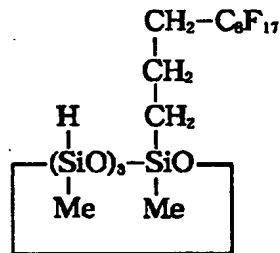
【0051】

【化15】



【0052】次に、得られた硬化性組成物を150℃/1hrにて硬化させた硬化物について物理的性質を調べたところ、硬度(JIS-A)55、引張強度42kgf/cm²、伸び率250%、引裂強度7kgf/cm³⁰であった。

【0053】【実施例1】上記式(C)の含フッ素水素シロキサン3の代わりに下記式(D)の含フッ素水素シロキサン*



... (D)

【0055】【実施例2】比較例1の煙霧質シリカの代わりにジメチルジクロルシランで処理された比表面積300m²/gの煙霧質シリカ20部を加え、更に上記式(C)の含フッ素水素シロキサンの代わりに下記式(E)の含フッ素水素シロキサン3.1部を添加した以外は比較例1と同様に組成物を調製し、同条件にて得た

*キサン3.3部を添加した以外は比較例1と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物について物理的性質を調べたところ、硬度(JIS-A)50、引張強度93kgf/cm²、伸び率460%、引裂強度31kgf/cmであった。

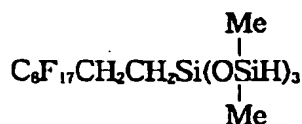
【0054】

【化16】

硬化物について物理的性質を調べたところ、硬度(JIS-A)43、引張強度97kgf/cm²、伸び率750%、引裂強度41kgf/cmであった。

【0056】

【化17】



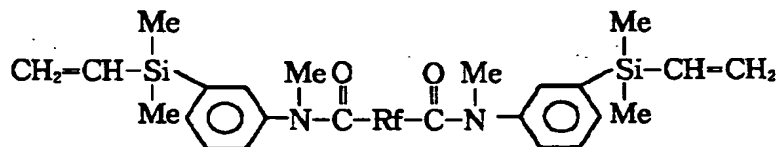
... (E)

【0057】[比較例2] 下記式 (F) で示されるポリマー (ビニル基量 0.008 モル/100 g) 100 部に上記式 (i) で処理された比表面積 300 m²/g の煙霧質シリカ 10 部を加え、混合、熱処理した後、三本ロールミル上にて混合し、更に、エチニルシクロヘキサ*

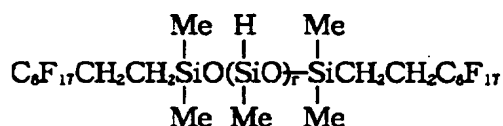
*ノールの 50% トルエン溶液を 0.3 部、比較例 1 と同様の白金触媒を 0.2 部、下記式 (G) で示される多官能の含フッ素シロキサン 1.6 部を加え、混合した。

【0058】

【化18】



... (F)

 $\bar{r} = 10$

... (G)

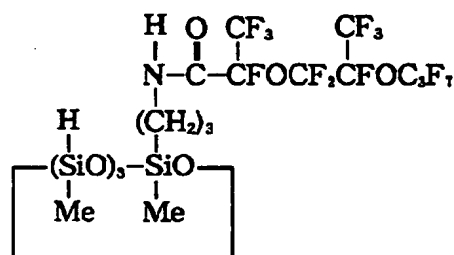
【0059】次に、得られた組成物を 150℃/1 hr にて硬化させた硬化物について物理的性質を調べたところ、硬度 (JIS-A) 26、引張強度 38 kgf/cm²、伸び率 510%、引裂強度 7 kgf/cm であった。

※化合物 2. 3 部を添加した以外は比較例 2 と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物について物理的性質を調べたところ、硬度 (JIS-A) 20、引張強度 83 kgf/cm²、伸び率 1300%、引裂強度 25 kgf/cm であった。

【0060】[実施例 3] 上記式 (G) の多官能の含フッ素水素シロキサンの代わりに下記式 (H) で示される※

【0061】

【化19】



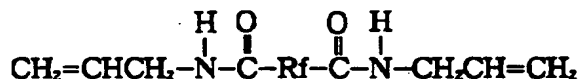
... (H)

【0062】[比較例 3] 上記式 (F) のポリマーの代わりに下記式 (I) で示されるポリマー (ビニル基量 0.013 モル/100 g) 100 部を用い、上記式 (G) の架橋剤を 2.7 部に代えた以外は比較例 2 と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物について物★

★物理的性質を調べたところ、硬度 (JIS-A) 45、引張強度 22 kgf/cm²、伸び率 180%、引裂強度 5 kgf/cm であった。

【0063】

【化20】



... (I)



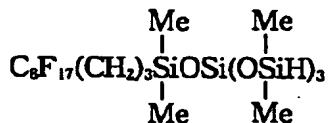
【0064】[実施例 4] 上記式 (G) の架橋剤の代わり 50 に下記式 (J) で示される化合物 4.0 部を添加した

以外は比較例3と同様に組成物を調製し、同条件にて得た硬化物について物理的性質を調べたところ、硬度(JIS-A)40、引張強度74kgf/cm²、伸び率*

*400%、引裂強度20kgf/cmであった。

【0065】

【化21】



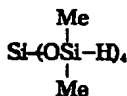
…(J)

【0066】[参考例] 下記式(K)で示される化合物45.6g(0.2モル)を200mlの攪拌機つきフラスコに仕込み、110℃に加熱した。これに白金濃度2%のエチニルヘキサノール変性触媒0.4gを添加した。更に、C₈F₁₇CH₂CH=CH₂を46.0g※

※(0.1モル)滴下して反応を行った。反応物を減圧蒸留することにより、上記式(J)の化合物40.7gを得た。単離収率は52%であった。

【0067】

【化22】



…(K)

【0068】なお、このように末端に-O Si(OSiMe₂H)₃を有するオルガノヒドロジェンシロキサンは、Rf'-R'(Rf'はパーフルオロアルキル基又はパーフルオロオキシアルキル基、R'はアルケニル

基)と(HMe₂SiO)₃-Si-R''(R''は1価炭化水素基)とを後者を前者の1.2倍モル以上、特に1.5~5倍モルの過剰量を用いて白金触媒の存在下で部分付加反応を行うことにより得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 坂本 隆文

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 山本 靖

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 荒井 正俊

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内